

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-180854

(43)Date of publication of application : 18.07.1989

(51)Int.Cl.

C07C 69/54
C07C147/10
C07C147/14
C07C149/36
// C08F 20/12
C08F 20/12
C08F 20/30
C08F 20/38

(21)Application number : 63-004808

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 14.01.1988

(72)Inventor : TOSHIDA YOSHI

(54) ACRYLIC ACID ESTER FOR OPTICAL USE

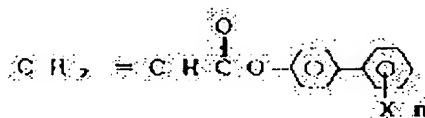
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: An acrylic acid ester for optical use expressed by formula (X is CH₃, OR, SR, SOR or SO₂R; R is 1W18C aliphatic or aromatic hydrocarbon group; n is 1W3).

EXAMPLE: 4-2'-Methoxybiphenyl acrylate.

USE: It gives a cured product having low hygroscopicity and excellent transparent and is useful as an optical material. Since the compound is usually solid at room temperature, it is polymerized and cured by heating and melting the compound, adding a polymerization initiator to the molten material and subjecting to conventional curing process such as thermal polymerization or photo-polymerization. When the compound has high melting point, it is mixed and dissolved in other liquid acrylate monomer or styrene monomer and cured by polymerizing in the same manner as the above process for the polymerization of the compound having low melting point.

PREPARATION: The compound of formula can be produced by reacting a corresponding hydroxybiphenyl derivative with acryloyl chloride in the presence of a hydrochloride acid capturing agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-180854

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)7月18日
 C 07 C 69/54 8018-4H
 147/10 Z-8217-4H
 147/14 G-8217-4H
 149/36 G-8217-4H
 // C 08 F 20/12 MMG 8620-4J
 20/30 101
 20/38 101
 MMU 8620-4J 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光学用アクリル酸エステル

⑯ 特 願 昭63-4808

⑰ 出 願 昭63(1988)1月14日

⑱ 発 明 者 土 志 田 嘉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑳ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

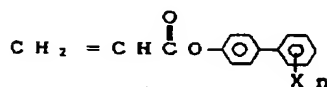
明 細 書

1. 発明の名称

光学用アクリル酸エステル

2. 特許請求の範囲

1. 下式



(式中、Xは-CH₃、-OR、-SR、-SOR、-SO₂Rを表わし、Rは炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、nは1～3の整数を表わす。)

で示される光学用アクリル酸エステル。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

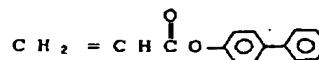
本発明は、低吸湿率であり且つ透明性に優れた光学用高分子材料を提供する新規な光学用アクリル酸エステルに関する。

(従来の技術)

従来、プラスチックレンズ用のモノマー材料と

してジエチレングリコールビスアリルカーボネート(DGBC)が市販されており、眼鏡レンズを中心とした用途に使用されている。しかしながら、DGBCの重合硬化物は吸湿率が2%と大きく、湿度変化による光学定数への影響が大きいため、精密な光学用部品としての用途には適していない。また屈折率も1.5と低いため、レンズの肉厚が厚くなるという制約もある。

そのため、吸湿率の低いモノマーとしてシクロヘキシル基、シクロペンタジエン誘導体やノルボルネン誘導体などの脂環式構造を有するアクリル酸エステルが開発されており、これらの注型重合硬化物では吸湿率は0.3%程度とDGBCに比べると低い値であるが、なお充分とは言えずさらに低いものが望まれていた。他のモノマーの例として、次式で示されるアクリル酸エステルがある(例えば特開昭61-127712号公報)。



このモノマーの注型重合硬化物は吸湿率が0.1

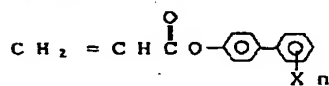
～0.2%程度と低く、また屈折率も1.6と高いため前記した点に関して望ましいものである。しかしながら、その硬化物は半透明であり光学材料として好ましくない。これは重合した高分子鎖が配向した結果で、例えば *European Polymer Journal* 10巻585～591ページに重合体の性質として示されている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記のような問題点を解決すべくなされたもので、重合後の硬化物の吸湿率が小さく、かつ透明性に優れ、注型成形が可能なアクリル酸エステルモノマーを提供することを目的とする。

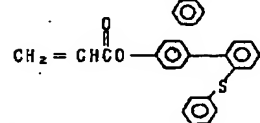
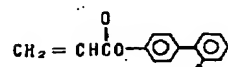
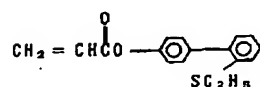
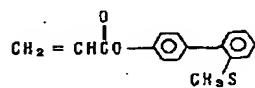
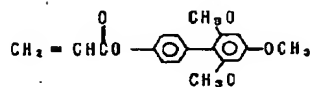
(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は次式で示される光学用アクリル酸エステルに関する。



(式中、Xは -CH₃、-OR、-SR、

3



等が挙げられる。

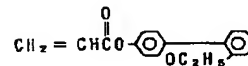
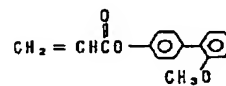
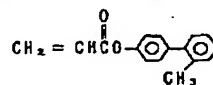
これらのアクリル酸エステルは、通常室温で固体で得られるため、その融点が低い場合には加熱して溶解させ、重合開始剤を添加混合した後、加熱重合・光重合等公知の方法で硬化可能であり、融点が高い場合には他の液状アクリル酸エステル系モノマーやスチレン系モノマー等に混合溶解さ

5

-SOR、-SO₂Rを表わし、Rは炭素数1～18の脂肪族または芳香族炭化水素基、nは1～3の整数を表わす。)

上記のアクリル酸エステルは、対応するヒドロキシビフェニル誘導体とアクリル酸クロライドとの反応により得られる。この反応は、通常ピリジン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの塩酸捕捉剤の共存下で行なわれる。反応溶媒は炭化水素系、ケトン系、ハロゲン化炭化水素系などが使用される。また水酸化ナトリウム水溶液と上記の有機溶媒とを併用する等の2相系でも反応が行なえる。

上記のアクリル酸エステルの具体例としては、



4

せ、上記と同様にして重合硬化させることができる。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

4-(2'-メトキシフェニル)-フェノール 20g、水酸化ナトリウム16g、水100mlを300mlの三口フラスコに入れ、室温で30分間攪拌した。次に、硫酸水素テトラn-ブチルアンモニウム1.7g、テトラヒドロフラン100mlを添加し、系内を7～8℃に保ちながら、アクリル酸クロライド12.6gを1時間で滴下した。滴下終了後、室温でさらに1時間攪拌を続けた後、水層を除去し、有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液、次いで水で2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、溶媒を留去した残渣をメタノールで再結晶することにより、4-2'-メトキシビフェニルアクリレート(1)16gを得た。第1表に融点、元素分析、¹H-NMRの各分析結果を示す。

6

(I) を 60℃ に加熱し、光重合開始剤としてベンゾインイソプロピルエーテルを 0.5 重量% の割合で添加混合し、透明な石英ガラス板とシリコン樹脂製のガスケットよりなる型内に注入し、ガラス板の両面より 20 cm の距離から 40 W / cm の高圧水銀灯で 10 分間照射を行なって、厚さ 2 mm の注型板を作成した。この注型板を縦横共に 30 mm に切り、60℃、0.5 Torr の減圧下で 72 時間保持して脱水した後、温度 45℃、相対湿度 95% に保った恒温恒湿室内に入れ、500 時間後の吸湿率変化を重量増加率として測定した。結果を第 2 表に示す。

また、作成した注型板の厚み方向の分光透過率を測定した結果を第 1 図に示す。

実施例 2

4-(2'-メトキシフェニル)-フェノールの代わりに 4-(2'-メチルチオフェニル)-フェノール 21.7 g を用いた他は、実施例 1 と同様の操作を行ない、4-2'-メチルチオビフェニルアクリレート (II) 17 g を得た。第 1

表に分析結果を示す。(II) より実施例 1 と同様の方法で注型板を作成し、同様の方法で吸湿率変化・透過率を測定した結果をそれぞれ第 2 表・第 1 図に示す。

実施例 3

4-(2'-メトキシフェニル)-フェノールの代わりに 4-(2'-メチルフェニル)-フェノール 18.3 g を用いた他は、実施例 1 と同様に、4-2'-メチルビフェニルアクリレート (III) 16 g を得た。第 1 表に分析結果を示す。実施例 1 と同様の方法で注型板を作成し、吸湿率変化・透過率を測定した結果を第 2 表・第 1 図に示す。

実施例 4

4-(2'-メトキシフェニル)-フェノールの代わりに 4-(2', 4', 6'-トリメチルフェニル)-フェノール 21.3 g を用いた他は、実施例 1 と同様に、4-2', 4', 6'-トリメチルビフェニルアクリレート (IV) 18 g を得た。第 1 表に分析結果を示す。実施例

7

8

1 と同様の方法で注型板を作成し、吸湿率変化・透過率を測定した結果を第 2 表・第 1 図に示す。

比較例 1

4-フェニルフェノールより実施例 1 と同様の操作により 4-ビフェニルアクリレート (V) を得た。

(V) より実施例 1 と同様の方法で注型板を作成し、吸湿率変化・透過率を測定した結果をそれぞれ第 2 表・第 1 図に示す。

第 1 表

化合物	融点 (℃)	元素分析値 C (%) H (%)	¹ H NMR δ 値 (ppm) (CDCl ₃ 溶液)
(I)	51~53	75.49 5.43 (理論値 75.57 5.55)	3.7 (3H) 6.0, 6.2~6.4, 6.7 (各 1H) 7.1~7.8 (8H)
(II)	40~42	70.82 5.11 (理論値 71.08 5.22)	2.4 (3H) 6.0, 6.2~6.4, 6.7 (各 1H) 7.0~7.7 (8H)
(III)	58~58	80.70 5.90 (理論値 80.85 5.92)	2.3~2.4 (3H) 6.0, 6.2~6.4, 6.7 (各 1H) 7.1~7.6 (8H)
(IV)	65~67	81.20 6.75 (理論値 81.17 6.81)	2.2~2.4 (9H) 6.0, 6.2~6.4, 6.7 (各 1H) 7.1~7.6 (8H)

9

第 2 表

No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
吸湿率 (%)	0.15	0.16	0.15	0.13	0.15

(発明の 効果)

以上説明したように、本発明の光学用アクリル酸エステルは吸湿率が小さく、透明性に優れた硬化物を与え、光学材料として極めて優れた特性を示す。

4. 図面の簡単な説明

第1図は光学用アクリル酸エステルから作成した注型板の分光透過率測定結果を示す図である。

1 : 実施例 1, 3

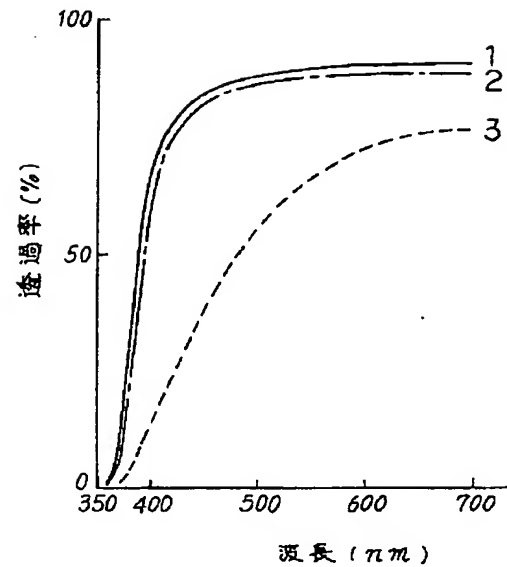
2 : 実施例 2, 4

3 : 比較例 1

特許出願人 キヤノン株式会社

代 理 人 若 林 忠

1 1



第 1 図